

Continuous fatty acid esterification - in two stage counterflow, gives prod. with low acid value

Patent Number : **DE2503195**

*International patents classification : C07C-067/08*

• **Abstract :**

DE2503195 A Two-stage continuous counterflow esterification of fatty acids in the presence of a catalyst is carried out at >=200 degrees C and 2-30 bar, whereby in first stage, the esterification is carried out to an acid value of 10-5 while alcohol-water vapour, opt. an alcohol water vapour azeotrope, is led in with a mol ratio alcohol to fatty acid of 1.2:1 to 5:1, and in second stage, esterification is continued to an acid value <0.5 while pure alcohol vapour is led in a mol ratio alcohol to fatty acid of 1:1 to 3:1. The process reduces the energy consumption compared to prior art processes, and gives prods. with very low acid value.

• **Publication data :**

Patent Family : DE2503195 A 19760729 DW1976-32 \*

DE2503195 B 19800807 DW1980-33

Priority n° : 1975DE-2503195 19750127

Covered countries : 1

Publications count : 2

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL & CIE GMBH

• **Accession codes :**

Accession N° : 1976-60034X [32]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-G02

Derwent Classes : E17

• **Update codes :**

Basic update code :1976-32

Equiv. update code :1980-33

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Patentschrift  
⑯ DE 2503195 C3

Int. Cl. 3:  
C07 C 67/08

DE 2503195 C3

⑯ Aktenzeichen: P 25 03 195.2-42  
⑯ Anmeldetag: 27. 1. 75  
⑯ Offenlegungstag: 29. 7. 76  
⑯ Bekanntmachungstag: 7. 8. 80  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 18. 10. 84  
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

⑯ Patentinhaber:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Bremus, Norbert, Dipl.-Ing., 4018 Langenfeld, DE;  
Jeromin, Lutz, Dipl.-Ing. Dr.; Neumann, Fritz,  
Dipl.-Ing., 4000 Düsseldorf, DE; Peukert, Eberhard,  
Dipl.-Ing., 4010 Hilden, DE

⑯ Entgegenhaltungen:  
DE-PS 11 29 159  
Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, S. 1489;  
Chemical Abstracts 72 (1972) 22792 y;  
Chemiker Zeitung/Chemische Apparatur, 87.  
Jahrgang (1963) Nr. 18, S. 661 bis 666;

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen katalytischen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen

DE 2503195 C3

BEST AVAILABLE COPY

## ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 25 03 195  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 67/08  
Veröffentlichungstag: 18. Oktober 1984

**Fig. 1**

**Methanol - Aufarbeitung**

**Veresterung**

**Fettsäure - Katalysator**

**Fettsäure - Methylester**

**Wasser**

**Wasser**

**Ester + Säure**

**Methanol**

Fig. 1

25 03 195

1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen katalytischen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen, im Gegenstrom in flüssiger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von über 200° C in zwei Stufen durchführt, wobei man in der ersten Stufe bei 5 bis 30 bar einen Alkohol-Wasser-Dampf, gegebenenfalls einen Alkohol-Wasser-Azeotropdampf in einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1,2:1 bis 5:1 einleitet und bis zu einer Säurezahl von 10 bis 5 verestert sowie anschließend in der zweiten Stufe bei 2 bis 9 bar reinen Alkoholdampf in einem Molverhältnis von Alkohol zu Monocarbonsäure von 1:1 bis 3:1 einleitet und bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in die zweite Stufe den reinen Alkoholdampf im genau stöchiometrischen Verhältnis zur Fettsäure einleitet.

3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 2, bestehend aus Reaktionsbehältern in Ein- oder Mehrzahl, Wärmeaustauschern, Lagerbehältern, Rohrleitungen, Förderpumpen sowie einer Alkoholaufbereitungsanlage, gekennzeichnet durch Ausbildung der Reaktionsbehälter für die Veresterungsstufen K1 und K2 als Doppelglockenbodenkolonnen mit mindestens je 5 Böden (12), wobei die gesamte von den Glocken (11) auf einem Boden (12) eingenommene Fläche (13) 20 b, 40% der zwischen dem Zulaufwehr (14) und dem Ablaufwehr (15) liegenden Fläche des Bodens (12) beträgt, Ausbildung des Verhältnisses der Dampfdurchtrittsfläche durch die auf den Boden (12) aufgesetzten Glocken (11) bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt von 0,3 bis 1,6%, verteilt auf mindestens je 4 Bohrungen (18) pro Glocke (11) mit Durchmessern von 2 bis 5 mm, welche sich auf dem Umfang der Glocken (11) in 5 bis 10 mm Höhe über dem Boden (12) befinden, Ausbildung der Höhe (20) des Auslaufrohres (19) zu mindestens 80 mm, Ausbildung des Verhältnisses der Höhe (20) des Auslaufrohres (19) zur Höhe (22) des Glockenhalses (23) von 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 2:1 und Ausbildung der inneren Glocke mit einer Bohrung (18).

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch mindestens 4 im wesentlichen senkrecht stehende Schlitze (18a) von 2 bis 5 mm Breite und 5 bis 20 mm Höhe in der Nähe des Bodens (12).

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 und/oder 4, gekennzeichnet durch Ausbildung der Zu- und Ablaufwehre (14), (15) mit mindestens der Höhe (20) des Flüssigkeitsstand bewirkenden Auslaufrohres (19) sowie durch Schlitze (21) in der Nähe des Bodens (12).

6. Vorrichtung nach Anspruch 3 bis 5, gekennzeichnet durch eine im Glockenhals (23) vorgesehene Blende (26) mit einer Bohrung von 2 bis 10 mm.

7. Vorrichtung nach Anspruch 3 bis 6, gekennzeichnet durch einen Abstand von 1 bis 3 mm zwischen der Oberkante des Glockenhalses (23) und dem Oberteil der Glocke (11).

2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen im Gegenstrom in Gegenwart eines Katalysators.

Es sind bereits verschiedene Veresterungsverfahren bekannt. So hat man bereits kontinuierlich bei Atmosphärendruck in einer Bodenkolonne im Gegenstrom Fettsäuren mit Alkohol verestert (Chemiker-Zeitung/Chem. Apparatur 87. Jahrgang [1963] Nr. 18, Seiten 661 bis 666). Auch ist schon eine Reaktionskaskade zur Veresterung von Fettsäuren mit wasserlöslichen Alkoholen vorgeschlagen worden (Chemische Technik 24. Jg., Heft 4, April 1972, Seiten 208 und 209).

Fernerhin hat man schon Harzsäure mit Methanol bei Temperaturen über 250° C unter hohem Druck verestert (Chemical Engineering Series, Groggins, Seiten 638 bis 639).

Für kontinuierliche Reaktionsverfahren, bei denen

Alkohole als Reaktionspartner beteiligt sind, ist schließlich ein zweistufiges Verfahren bekanntgeworden. Hierbei werden die Reaktionen in einem Vor-Reaktor und dem Abtriebsteil einer Rektifikationskolonne durchgeführt, deren Verstärkungs-Säule zur Abtrennung eines Alkohol-Azeotrops vom überschüssigen Alkohol dient (Chemie-Ing. Techn. 1961, Nr. 10, S. 653 bis 658).

Diesen bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß der Alkohol der Reaktion im Überschuß zugeführt und das sich bildende Wasser im überhitzen, dampfförmigen Zustand schnell aus der Reaktionszone entfernt wird. Auf diese Weise wird die Lage des Reaktionsgleichgewichtes entsprechend schnell auf die Esterseite verschoben.

Man hat hierbei jedoch dem betrieblich wichtigen Energieproblem keine Bedeutung beigemessen. Angesichts der großen Menge der in einer Betriebsanlage verarbeiteten Reaktionskomponenten, der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperaturen sowie der bisher als gegeben hingenommenen Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion müssen erhebliche Wärmemengen aufgewendet werden.

Die Aufgabe bestand deshalb darin, das an sich bekannte Verfahren zur Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen dergestalt zu verbessern, daß der erforderliche relativ hohe Energieaufwand wesentlich reduziert wird. Ferner sollte auch ein Reaktor geschaffen werden, der das Erreichen einer möglichst geringen Säurezahl bei maximalem Durchsatz gestattet.

Die Lösung besteht bei dem erfundungsgemäßen Verfahren der oben beschriebenen Gattung in der Kombination der Maßnahmen gemäß Hauptanspruch.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion unter den bekannten übrigen Bedingungen bei Temperaturen von mehr als 200° C und bei einem Druck von 2 bis 30 bar merklich ansteigt. Dies gilt jedenfalls, bis die Reaktion von einer

Ausgangssäurezahl von etwa 200 bis auf eine Säurezahl von ungefähr 8 bis 5 fortgeschritten ist. Es konnte ferner festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich der Reaktion bei einem Druck von 11 bar nennenswert größer ist als bei 6 bar, wohingegen bei weiterem Fortschreiten der Reaktion von einer Säurezahl von etwa 5 bis herunter auf weniger als 0,5 ein Druck von 6 bar überraschenderweise zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit

25 03 195

3

als bei einem Druck von 11 bar führt.

Hierbei müssen die Verweilzeiten in beiden Stufen so gewählt werden, daß sich die Säurezahlen in den angegebenen Grenzen einstellen.

Dieses Phänomen kann möglicherweise mit der Druckabhängigkeit der Löslichkeit des Alkohols und des Wassers in dem flüssigen Gemisch aus Fettsäure und Ester erklärt werden. Geht man nämlich davon aus, daß die Reaktion in der flüssigen Phase abläuft, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Löslichkeit des Alkohols und des Wassers in der flüssigen Phase. Je höher die Löslichkeit für Alkohol bei gleichzeitig niedrigerer Löslichkeit für Wasser ist, um so schneller wird das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion zur Esterseite hin verschoben. Es hat den Anschein, daß das Verhältnis der Löslichkeit von Alkohol zu Wasser bei der Fettsäure-Veresterung sowohl vom Druck als auch von der Säurezahl abhängig ist und daß dieses Verhältnis bei den genannten Säurezahlen und Drücken optimal ist.

Auf diese Weise kann man erreichen, daß die Reaktion stets mit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Darüber hinaus bietet das 2-Stufen-Verfahren mit Druckabstufung erhebliche energetische Vorteile, denn sie ermöglicht nicht nur die fühlbare, sondern auch die latente Wärme des die erste Stufe verlassenden Alkohol-Wasser-Dampfgemisches zum Aufheizen und Verdampfen des in die zweite Stufe eintretenden Alkohols auszunutzen.

Zur Durchführung des Gegenstromverfahrens wird ferner unten in die zweite Stufe reiner, überhitzter Alkoholdampf mit einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1:1 bis 3:1, bezogen auf den in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenstrom, eingeleitet.

In die erste Stufe wird unten der aus der zweiten Stufe austretende Alkohol-Wasser-Dampf eingeleitet.

Bei der Verwendung von mit Wasser Azeotrope bildenden Alkoholen ist es besonders vorteilhaft, in die zweite Stufe reinen Alkoholdampf im stöchiometrischen Verhältnis zur Fettsäure einzuleiten. In diesem Falle führt man zur Erzielung eines ausreichenden Alkoholüberschusses der ersten Stufe zusätzlich zum Alkohol-Wasser-Dampfgemisch aus der zweiten Stufe noch Alkohol-Wasser-Azeotropdampf zu, welcher aus einer nachgeschalteten Alkoholaufarbeitungsanlage entnommen wird, und zwar mit Molverhältnissen von Alkohol zu Fettsäure von 1,2:1 bis 5:1, bezogen auf die in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenströme.

Werden die beiden Stufen mit unterschiedlichen Drücken betrieben, muß das aus der zweiten Stufe austretende Alkohol-Wasser-Dampfgemisch über einen Verdichter der ersten Stufe zugeleitet werden.

Durch diese Maßnahme erreicht man, daß mit fortschreitender Reaktion die verbleibende Fettsäure einem wachsenden Alkoholüberschuß ausgesetzt wird.

Die Veresterung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines alkalischen Katalysators, wobei sich die Verwendung von NaOH oder KOH besonders empfiehlt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Vorrichtung, die zur Durchführung von Flüssigkeits-Dampf-Reaktionen, insbesondere zur Durchführung des erfundungsgemäß Verfahrens geeignet ist. Die neue Vorrichtung besteht aus der Kombination der Merkmale gemäß Anspruch 3.

Durch diese Ausgestaltung erreicht man einerseits

4

trotz der relativ niedrigen Dampfbelastungen einen extrem hohen Flüssigkeitsstand auf dem Boden, ohne daß diese zum Durchregnen neigen, wodurch die für die Durchführung der Veresterung erforderliche lange Verweilzeit erzwungen wird. Weiterhin wird durch die Anordnung und die Konstruktion der einzelnen Glocken eine gleichmäßige Verteilung der Dampfphase über den wirksamen Kolonnenquerschnitt erzielt, pulsierende Flüssigkeitsströmungen gedämpft sowie ferner dem Dampf beim Austritt aus der Glocke eine hohe Strömungsgeschwindigkeit erteilt. Es empfiehlt sich, die auf die Dampfdurchtrittsfläche bezogene vergleichbare Luftgeschwindigkeit etwa 4 bis 30 m/s, zweckmäßig 15 m/s betragen zu lassen. Dies fördert die Vermischung der Reaktionspartner.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Durchströmungsquerschnitte für den Dampf durch die Glocken besteht darin, daß mindestens 4 im wesentlichen senkrecht stehende Schlitze von 2 bis 5 mm Breite und 20 bis 20 mm Höhe in der Nähe des Bodens vorgesehen sind.

Bei den hohen Flüssigkeitsständen auf den Böden und den relativ niedrigen Dampfbelastungen werden die Schlitze jeweils nur zu einem geringen Teil mit Dampf beaufschlagt, während der übrigbleibende untere Teil der Schlitze von der auf dem Boden stehenden Flüssigkeit verschlossen wird. Die Schlitze haben gegenüber Bohrungen den Vorteil, daß sie weniger leicht verstopfen. Außerdem steht bei größeren Dampfmengen jeweils automatisch eine größere Durchtrittsfläche zur Verfügung, da sich der Dampf gegebenenfalls einen größeren Querschnitt freiblasen kann.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung ist fernerhin gekennzeichnet durch Ausbildung der Zu- und Ablaufwehre mit mindestens der Höhe des den Flüssigkeitsstand bewirkenden Auslaufrohrs sowie durch Schlitze in der Nähe des Bodens.

Hierdurch wird zusammen mit der erfundungsgemäßigen Ausgestaltung der Glocken die Flüssigkeitsströmung auf den einzelnen Böden gedämpft und eine gleichmäßige Verteilung des Dampfes über den wirksamen Bodenquerschnitt gefördert.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung ist weiterhin gekennzeichnet durch eine im Glockenhals vorgesehene Blende mit einer Bohrung von 2 bis 10 mm.

Bei größeren Kolonnenböden (Durchmesser größer als 300 mm) muß der auf den Boden sich stärker ausbildende Flüssigkeitsgradient bei der Gestaltung der Glocken berücksichtigt werden. Ein gleichmäßiges Ansprechen des Bodens, d. h. eine gleichmäßige Verteilung des Dampfes auf alle Glocken des Bodens ist nämlich nur gewährleistet, wenn der sogenannte trockene Druckverlust des Bodens (dieser wird gemessen, wenn der Boden nur vom Dampf durchströmt und dabei nicht mit Flüssigkeit beaufschlagt wird) mindestens doppelt so groß ist wie der durch den Flüssigkeitsgradienten hervorgerufene hydrostatische Höhenunterschied zwischen Zu- und Ablauf. Der trockene Druckverlust wird erfundungsgemäß durch den Einbau einer Blende mit einer Bohrung von 2 bis 10 mm erzielt. Die effektiv erforderliche Blendengröße kann durch einfachen Versuch festgelegt werden.

Es ist fernerhin möglich, den trockenen Druckverlust durch einen hinreichend kleinen Abstand zwischen der Oberkante des Glockenhalses und dem oberen Teil der Glocke zu realisieren. Hierdurch kann

man sich den Gegebenheiten des Bodens, d. h. insbesondere dessen Durchmesser anpassen.

Dies geschieht erfahrungsgemäß durch einen Abstand von 1 bis 3 mm zwischen der Oberkante des Glockenhalses und dem Oberteil der Glocke.

In den folgenden Figuren ist das erfahrungsgemäß Verfahren in verschiedenen Modifikationen sowie die Ausgestaltung der Reaktionsvorrichtung beispielhaft dargestellt. Es zeigt

Fig. 1 ein Verfahrensschema zur kontinuierlichen Veresterung von Fettsäuren mit Methylalkohol,

Fig. 2 ein Verfahrensschema gemäß Fig. 1, jedoch für mit Wasser Azeotrope bildende Alkohole,

Fig. 3a einen Längsschnitt durch einen Boden des Reaktors,

Fig. 3b eine Draufsicht auf einen Boden,

Fig. 3c eine vergrößerte Darstellung einer Glocke mit senkrecht stehenden Schlitzten,

Fig. 3d eine vergrößerte Darstellung einer Glocke mit einer Blende im Glockenhals,

Fig. 4 einen schematischen Längsschnitt durch eine Stufe des Reaktors.

Das Verfahren (Fig. 1) gliedert sich in den links dargestellten Teil für die Veresterung und in den rechts dargestellten Teil für die Alkoholaufbereitung. Der Reaktor besteht aus den beiden Stufen K1, K2, welche zur Verdampfung des bei der Reaktion entstehenden Wassers mit einer Beheizung ausgerüstet sind. Die zu veresternde Fettsäure wird mittels Pumpe P1 mit einem alkalischen Katalysator über die Wärmeaustauscher W1 und W2, in denen sie auf mehr als 200° C erhitzt wird, unter einem Druck von 11 bar in die Stufe K1 gedrückt. Dabei findet in W1 im Gegenstrom ein Wärmeaustausch zwischen Fettsäure und dem aus der Stufe K2 des Reaktors mit der Veresterungstemperatur von mehr als 200° C austretenden Ester statt. Die Fettsäure gelangt dann in den Kopf der Stufe K1, von wo sie im Gegenstrom zu den aufsteigenden Alkoholdämpfen die Stufe K1 nach unten durchströmt. Die Verweilzeit in der Stufe K1 ist so gewählt, daß an deren Austritt ein Ester-Fettsäuregemisch mit einer Säurezahl von etwa 8 anfällt. Dieses Gemisch wird dann über das Entspannungsventil X2 von 11 bar auf 6 bar entspannt und in den Kopf der Stufe K2 aufgegeben. Die Stufe K2 wird von der Flüssigkeit wiederum im Gegenstrom zu dem aufsteigenden Alkohol-Wasser-Dampf durchströmt. Die Verweilzeit in der Stufe K2 ist dergestalt gewählt, daß an deren Austritt ein Ester mit einer Säurezahl von weniger als 0,5 anfällt. Der Ester wird im Wärmeaustauscher W1 abgekühlt, durch das Ventil X1 auf Atmosphärendruck entspannt und schließlich als Fertigprodukt in das nicht dargestellte Tanklager geleitet.

Der flüssige Alkohol wird im Tank B2 gelagert. Mittels Pumpe P2 wird dieser im Wärmeaustauscher W4 im Gegenstrom zu dem aus dem Kopf der Stufe K1 austretenden dampfförmigen, überhitzten Alkohol-Wasser-Gemisch erwärmt, verdampf und überhitzt, wobei das aus der Stufe K1 austretende Dampfgemisch entsprechend abgekühlt, kondensiert und unterkühlt wird. Um das Gleichgewicht der Reaktion möglichst schnell auf die Esterseite zu verschieben, wird Alkohol im Überschuß und zwar je nach Qualität der eingesetzten Fettsäure mit einem Molverhältnis von Alkohol zu Fettsäure von 1:1 bis 3:1 eingesetzt.

Die Verdampfung des Alkohols im Wärmeaustausch mit dem kondensierenden Alkohol-Wasser-

Gemisch aus dem Kopf der Stufe K1 ist mit einem sehr guten Wirkungsgrad erst durch die gewählten unterschiedlichen Drücke in den Stufen K1 und K2 möglich, weil auf diese Weise ein relativ sehr großes Temperaturgefälle im Wärmeaustauscher W4 zur Verfügung steht.

Vor dem Einspeisen des Alkoholdampfes unten in die Stufe K2 wird dieser noch im Wärmeaustauscher W3 auf über 200° C überhitzt.

Der am Kopf der Stufe K2 mit etwa 6 bar austretende überhitzte Alkoholdampf, der das in dieser Stufe entstandene Reaktionswasser enthält, wird im Verdichter V auf 11 bar verdichtet und schließlich mittels Wärmeaustauscher W9 auf die Veresterungstemperatur von mehr als 200° C gebracht, bevor er unten in die Stufe K1 eingeleitet wird.

Das aus der Stufe K1 austretende dampfförmige, überhitzte Alkohol-Wasser-Gemisch wird im Wärmeaustauscher W4 abgekühlt, kondensiert, unterkühlt und schließlich mittels Ventil X3 auf Atmosphärendruck entspannt und in den Tank B1 geleitet.

Die Tanks B1, B2 dienen der Entkopplung der Veresterung von der Alkohol-Aufarbeitung, in welcher das bei der Veresterung entstehende Wasser von dem im stöchiometrischen Überschuß im Kreislauf gefahrenen Alkohol getrennt wird.

Die Alkohol-Aufarbeitungsanlage besteht aus der Rektifiziersäure K3 mit dem Sumpfverdampfer W7, dem Kopfkondensator W8 und dem Vorwärmer W6. Im Wärmeaustauscher W5 findet eine Wärmerückgewinnung zwischen den ein- und austretenden Stoffen statt. Durch den Abscheider A1 wird aus der Stufe K1 mitgerissene Fettsäure bzw. Ester aus dem Abwasser entfernt.

Bekanntlich bilden fast alle Alkohole mit Wasser Azeotrope. Die Aufarbeitung eines azeotropen Alkohol-Wasser-Gemisches in die reinen Komponenten Alkohol und Wasser ist jedoch nur durch relativ aufwendige Verfahren möglich. Aus diesem Grunde wird in der Aufarbeitung bewußt auf die Herstellung eines reinen Alkohols verzichtet. Man arbeitet das Gemisch nur bis zum alkoholreichen Azeotrop auf, welches dann zur Erzielung des erforderlichen Alkoholüberschusses an geeigneter Stelle in den Prozeß zurückgeführt wird, so daß der relativ geringe Wassergehalt im Azeotrop auf den Fortgang der Veresterung praktisch keinen Einfluß mehr hat.

Fällt bei der Veresterungsreaktion ein solches azeotropes Alkohol-Wasser-Gemisch an, dann ist es sinnvoll, das oben gemäß Fig. 1 beschriebene Verfahren entsprechend Fig. 2 abzuändern. Es werden in beiden Darstellungen für gleiche Aggregate die gleichen Bezeichnungen verwendet.

Von dem Verfahren gemäß Fig. 1 unterscheidet sich das Verfahren gemäß Fig. 2 dadurch, daß unten in die Niederdruckstufe K2 reiner, überhitzter Alkoholdampf genau im stöchiometrischen Verhältnis zum gesamten bei der Veresterung umgesetzten Fettsäuremassenstrom eingeleitet wird, daß das aus der Alkoholaufbereitung kommende alkoholreiche, azeotrope Alkohol-Wasser-Gemisch im Tank B3 gesammelt und von dort mittels der Pumpe P4 über den Wärmeaustauscher W4 auf der Niederdruckseite des Verdichters V dem Veresterungsprozeß wieder zugeführt wird. Zusammen mit dem am Kopf der Niederdruckstufe K2 abgezogenen Alkohol-Wasser-Gemisch wird es dann verdichtet, auf Veresterungstemperatur gebracht und in die Hochdruckstufe K1 eingeleitet, wo

der relativ geringe Wasseranteil des Azeotrops auf den Fortgang der Veresterungsreaktion praktisch keinen Einfluß mehr hat. Zusätzlich zu dem aus der zweiten Stufe kommenden Alkohol soll mit dem im Kreislauf gefahrenen azeotropen Gemisch der Stufe K1 maximal im Molverhältnis Alkohol zu Fettsäure von 2:1, bezogen auf den in der ersten Stufe eingesetzten Fettsäuremassenstrom zugeführt werden, um den zur schnellen Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Esterseite erforderlichen Alkoholüberschuß zu erzielen.

Die Aufbereitungsanlage für Alkohol entspricht im wesentlichen derjenigen in Fig. 1, wobei allerdings die speziellen Anforderungen hinsichtlich der Aufarbeitung des Alkohol-Wasser-Gemisches bis zum alkoholreichen Azeotrop berücksichtigt werden müssen.

Eine gewisse Vereinfachung des Verfahrens läßt sich dadurch erzielen, daß man die Veresterung statt bei zwei verschiedenen lediglich bei einem Druck zwischen 2 bis 30 bar durchführt. Allerdings treten die dargestellten Vorteile des Zwischendruckverfahrens in etwas geringerem Maße in Erscheinung.

Anstelle der beiden Reaktionsbehälter K1 und K2 kann in diesem Falle ein einziger Reaktor verwendet werden, der so ausgelegt sein muß, daß die Verweilzeit des flüssigen Reaktionspartners ausreicht, um die Veresterung bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 durchzuführen. Der Verdichter V entfällt. Allerdings kann dann aufgrund der fehlenden Druck- und damit Temperaturdifferenz im Wärmeaustauscher W4 die vorhandene Wärmeenergie des am Kopf des Reaktors anfallenden Alkohol-Wasser-Gemisches nur begrenzt zurückgewonnen werden. Dies hat zur Folge, daß das Kopfprodukt vor der Entspannung in den Tank B1 zusätzlich mit Kühlwasser kondensiert und unterkühlt und außerdem der dem Reaktor zugeführte Alkohol, gegebenenfalls auch das im Kreislauf gefahrene Alkohol-Wasser-Gemisch, hinter W4 in zusätzlichen Wärmeaustauschern verdampft und überheizt werden muß.

Für den Fall, daß bei der Veresterung ein azeotropes Alkohol-Wasser-Gemisch anfällt, teilt man den Reaktor zweckmäßigerweise in zwei Reaktionszonen auf, der Vorveresterungszone und der Endveresterungszone. In die Endveresterungszone, in welcher bis zu einer Säurezahl von weniger als 0,5 verestert wird, leitet man reinen Alkoholdampf im stöchiometrischen Verhältnis zum gesamten bei der Veresterung umgesetzten Fettsäuremassenstrom ein. Das im Kreislauf gefahrene alkoholreiche azeotrope Alkohol-Wasser-Gemisch aus der Alkoholaufbereitungsanlage führt man dem Prozeß unterhalb der Vorveresterungsstufe zu, maximal im Molverhältnis Alkohol zu Fettsäure von 2:1, bezogen auf den insgesamt umgesetzten Fettsäuremassenstrom.

Dabei ist die Verweilzeit in der Vorveresterungsstufe so zu bemessen, daß an deren Austritt je nach Art der eingesetzten Fettsäure Säurezahlen zwischen 5 und 20 erzielt werden. Dadurch ist gewährleistet, daß der im azeotropen Gemisch und im aus der Endveresterungszone austretenden Alkohol-Wasser-Dampfgemisch enthaltene Wasseranteil praktisch keinen Einfluß auf den Fortgang der Veresterungsreaktion hat.

Die übrigen Verfahrensschritte sowie die Alkoholaufarbeitung entsprechen den anhand Fig. 1 und Fig. 2 beschriebenen Verfahren.

Der erfindungsgemäße Reaktionsbehälter (Fig. 4) für eine Stufe ist als Glockenbodenkolonne mit mindestens 5 Böden ausgebildet. Die gesamte von den Glocken 11 (Fig. 3a, b, c) auf dem Boden 12 eingenommene Fläche 13 beträgt 30% der zwischen dem Zulaufwehr 14 und dem Ablaufwehr 15 liegenden Bodenoberfläche. Das Verhältnis von der Höhe 16 der Glocken 11 zum Durchmesser 17 der Glocken 11 beträgt 3:1. In den Glocken 11 sind 8 Bohrungen 18 mit Durchmessern von 4 mm auf dem Umfang der Glocken 11 gleichmäßig verteilt angeordnet. Diese Bohrungen 18 befinden sich in 10 mm Höhe über dem Boden 12. Die Durchtrittsfläche durch die Bohrungen 18 für den Dampf beträgt 1,2%, bezogen auf den freien Kolonnenquerschnitt. Die Höhe 20 des Ablaufröhres 19 beträgt 90 mm. Das Verhältnis von der Höhe 20 des Ablaufröhres 19 zur Höhe 22 des Glockenhalses 23 beträgt 2:1.

In einer besonderen Ausgestaltung der Glocken 11 (Fig. 3c) sind anstelle der Bohrungen 18 in der Glocke 11 in der Nähe des Bodens 12 4 senkrecht stehende Schlitze 18a von 3 mm Breite und 15 mm Höhe vorgesehen.

Die Zu- und Ablaufwehre 14, 15 (Fig. 3a) weisen eine Höhe 24 auf, welche größer ist als die Höhe 20 des Ablaufröhres 19, wodurch der Flüssigkeitsstand auf dem Boden 12 bewirkt wird. Die Wehre 14, 15 besitzen ferner in der Nähe des Bodens 12 Schlitze 21.

Bei einer Ausführung der Böden mit Durchmessern von mehr als 300 mm ist jeweils in dem Glockenhals 23 (Fig. 3d) eine Bohrung 26 von 2 bis 10 mm vorgesehen. Der hierdurch bewirkte trockene Druckverlust ist mindestens doppelt so groß wie der hydrostatische Höhenunterschied der Flüssigkeit zwischen Zulauf und Ablauf und beträgt mindestens etwa 15 bis 20 mm WS.

Eine andere Möglichkeit, den erforderlichen trockenen Druckverlust zu bewirken, ist in Fig. 3c dargestellt. Dort ist der Abstand 25 zwischen der Oberkante des Glockenhalses 23 und der Glocke 11 1 bis 3 mm groß.

### Beispiele

1. Unter Verwendung einer Reaktionskolonne gemäß Fig. 4 mit einem inneren Durchmesser von 213 mm und 12 Glockenböden entsprechend Fig. 3a, 3b, 3c wurde das Verfahren wie folgt betrieben:  
Ein Fettsäuregemisch, bestehend aus C16- und C18-Fettsäure mit einer Säurezahl (SZ) von ca. 200, wurde auf den ersten, d. h. obersten Kolonnenboden flüssig aufgegeben. In der Fettsäure war der Katalysator, in Methanol gelöste Kalilauge, homogen verteilt. Das Methanol wurde unterhalb des zwölften, des untersten Bodens, im überhitzten dampfförmigen Zustand zugeführt, so daß die Fettsäure im Gegenstrom zu dem in der Kolonne aufsteigenden Methanol verestert wurde. Um die Reaktion möglichst schnell auf die Esterseite zu verschieben, wurde bei den Versuchen ein Molverhältnis Alkohol zu Fettsäure von 3:1, bezogen auf den zu Beginn der Reaktion eingesetzten Fettsäuremassenstrom, gefahren.
2. Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Methanol wurde zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen Wasser dampfförmig am Kolonnen-

25 03 195

9

kopf, der Ester aus dem Kolonnensumpf abgezo-  
gen.

Zur Deckung der Wärmeverluste und zur Ver-  
dampfung des bei der Reaktion entstandenen  
Wassers war die Kolonne mit einer elektrischen  
Beheizung ausgerüstet. Bei den nachstehend  
aufgeführten Versuchen wurden außer dem Re-  
aktionsdruck alle anderen Versuchspараметer  
konstant gehalten.

Die Betriebsdaten waren:

Fettsäure-Volumenstrom 80 l/h } Molver-  
Methanol-Volumenstrom 30 l/h } hältnis 1:3  
Veresterungstemperatur 240°C  
Katalysatorkonzentration 0,065 Gew.-%  
KOH be-  
zogen auf  
die Fett-  
säure

Die nachfolgend angegebenen Säurezahlen gel-  
ten für den aus dem Sumpf der Kolonne abgezo-  
genen Ester und wurden gemessen, nachdem sich  
in der Kolonne ein Gleichgewichtszustand ein-  
gestellt hatte und die stündlich gemessenen Säu-  
rezahlen über einen Zeitraum von 3 Stunden  
konstant geblieben waren.

Versuchs- Ausgangssäurezahl der Fettsäure  
serie A: SZ = 200.

Versuch A1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 8,0.

Versuch A2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 30,9.

Versuchs- Ausgangssäurezahl des Fettsäure-  
serie B: Ester-Gemisches SZ = 12; das  
Einsatzmaterial wurde in der Ver-  
suchsserie A unter den gleichen  
Versuchsbedingungen bereits vor-  
verestert.

Versuch B1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 0,2.  
Versuch B2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 0,08.

Bei einem Vergleich der Versuchsserie A mit der  
Versuchsserie B wird deutlich, daß die Vorver-  
esterung im Säurezahlbereich 200 SZ 12 bis 8  
bei dem höheren Druck von 11 bar schneller ab-  
läuft als beim niedrigeren Druck von 6 bar, wäh-  
rend es bei der Endveresterung im Säurezahlbe-  
reich 12 bis 8 SZ 0,1 genau umgekehrt ist.  
Hierdurch kommt auch der Vorteil des Zwei-  
druckprinzips zum Ausdruck. Je niedriger die  
geforderte Endsäurezahl ist, um so vorteilhafter  
wird es, den Druck in der Endveresterungsstufe  
abzusenken.

2. Unter Verwendung der gleichen Glockenboden-  
kolonne wie in Fig. 4 wurde das Verfahren ge-  
mäß Fig. 2 wie folgt betrieben:

10

Myristinsäure (SZ = 237) wurde mit Isopro-  
panol zu Isopropylmyristat (IPM) verestert.  
Analog zu den beschriebenen Versuchen zur  
Herstellung von Methylester wurden für IPM  
folgende Ergebnisse erzielt.

Vorveresterung mit Isopropanolazeotropdampf:  
Fettsäure-Volumenstrom 30 l/h } Molver-  
Isopropanolazetrop- 29,6 l/h } hältnis 1:3  
Volumenstr.  
(87,8 Gew.-% Isopropanol,  
12,2 Gew.-% Wasser)  
Veresterungstemperatur 240°C  
Katalysatorkonzentration 0,1 Gew.-% KOH,  
bezogen auf die Fett-  
säure

Versuch C1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 12.

Versuch C2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 40.

Endveresterung mit Isopropanoldampf:

Ausgangssäurezahl des Fettsäure-Ester-  
Gemisches SZ = 20  
Fettsäurevolumenstrom 30 l/h } Molver-  
Isopropanol-Volumen- 8,7 l/h } hältnis 1:1  
strom  
Veresterungstemperatur 240°C  
Katalysatorkonzentration 0,1 Gew.-% KOH\*  
(\* bezogen auf die in der Vorveresterung einge-  
setzten Fettsäuren mit SZ = 237).

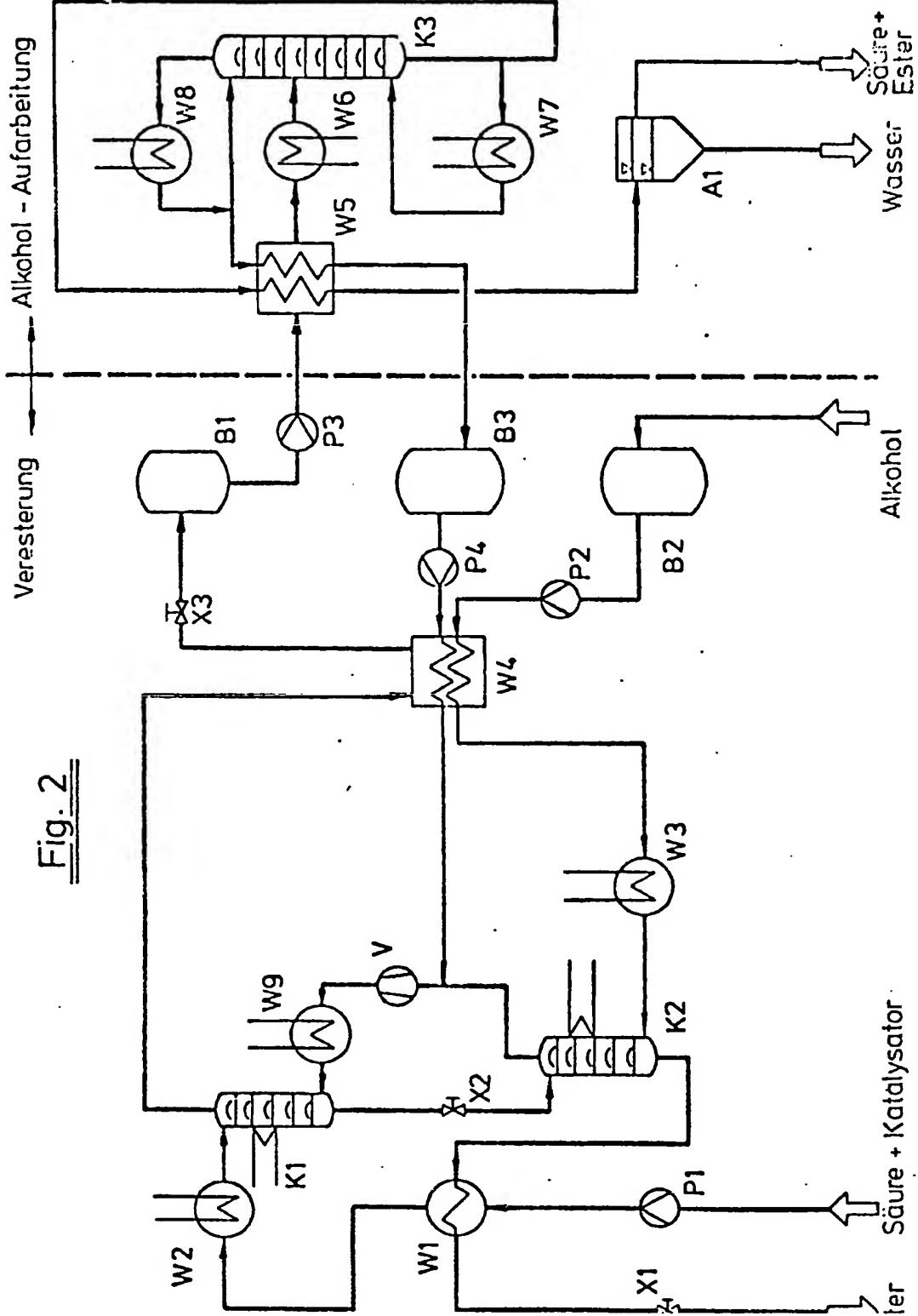
Versuch D1: Reaktionsdruck 11 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 0,5.

Versuch D2: Reaktionsdruck 6 bar ergibt im  
Sumpf eine Säurezahl von 0,1.

Bei der Vorveresterung wirkt der höhere Druck re-  
aktionsbeschleunigend. Bei der Endveresterung ist  
dies umgekehrt. Die Vorveresterung kann mit Azeo-  
tropdampf und die Endveresterung mit dem stöchiom-  
etrisch umgesetzten Isopropanoldampfmengen-  
strom durchgeführt werden.

Durch die Abstufung der Betriebsdrücke in den  
beiden Stufen K1 und K2 kann die fühlbare und die  
latente Wärme des aus der Stufe K1 oben austretenden  
Alkohol-Wasser-Dampfes weitgehend zur Er-  
wärmung und Überhitzung sowohl des in die Stufe K2  
als auch in die Stufe K1 unten eingeleiteten Alkohol-  
dampfes verwendet werden.

Bei gleichem Druck in den Stufen K1 und K2 ist die  
hierfür zur Verfügung stehende Temperaturdifferenz  
geringer.



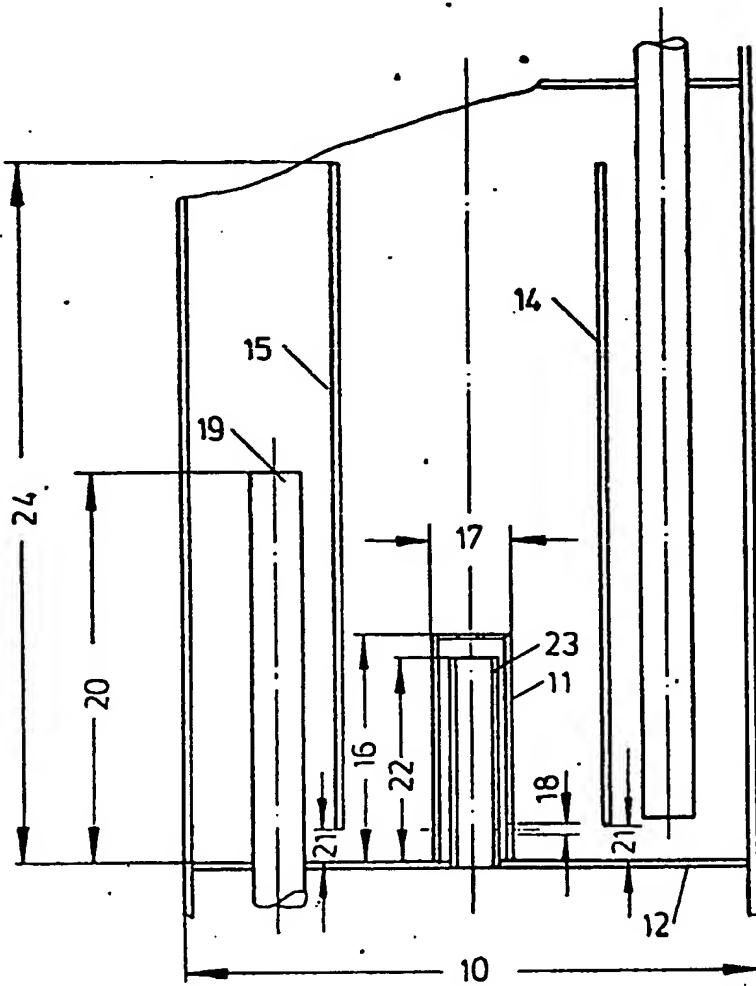


Fig. 3a

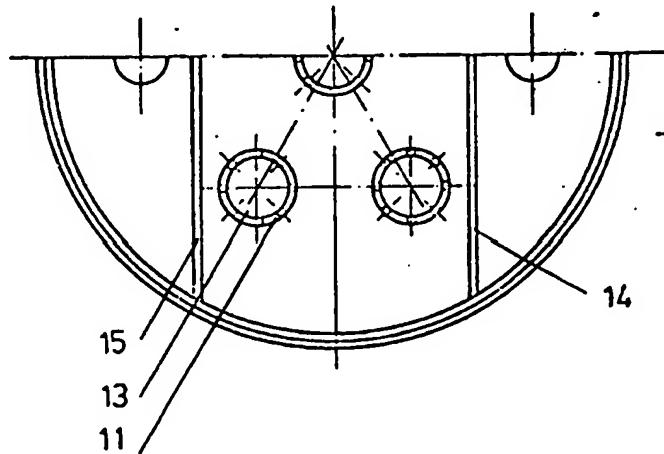


Fig. 3 b

Fig. 3c

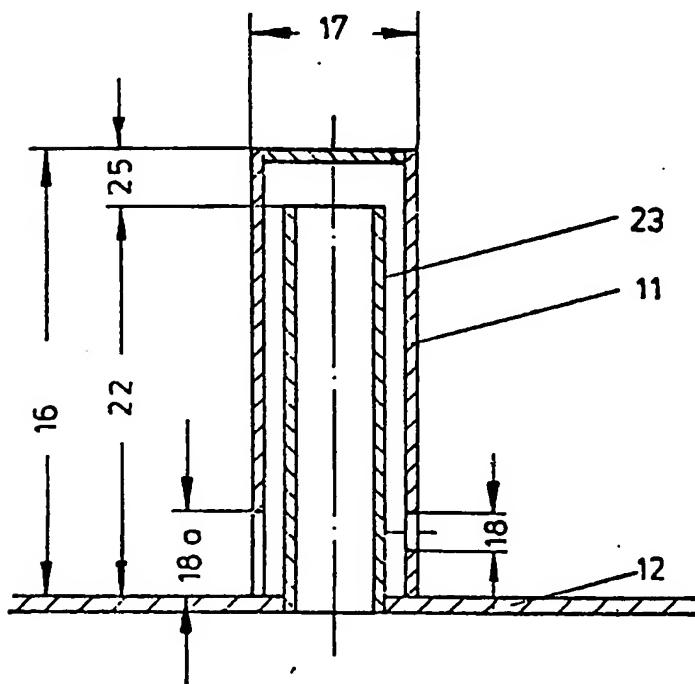


Fig. 3 d

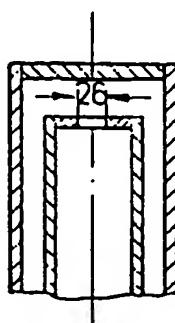
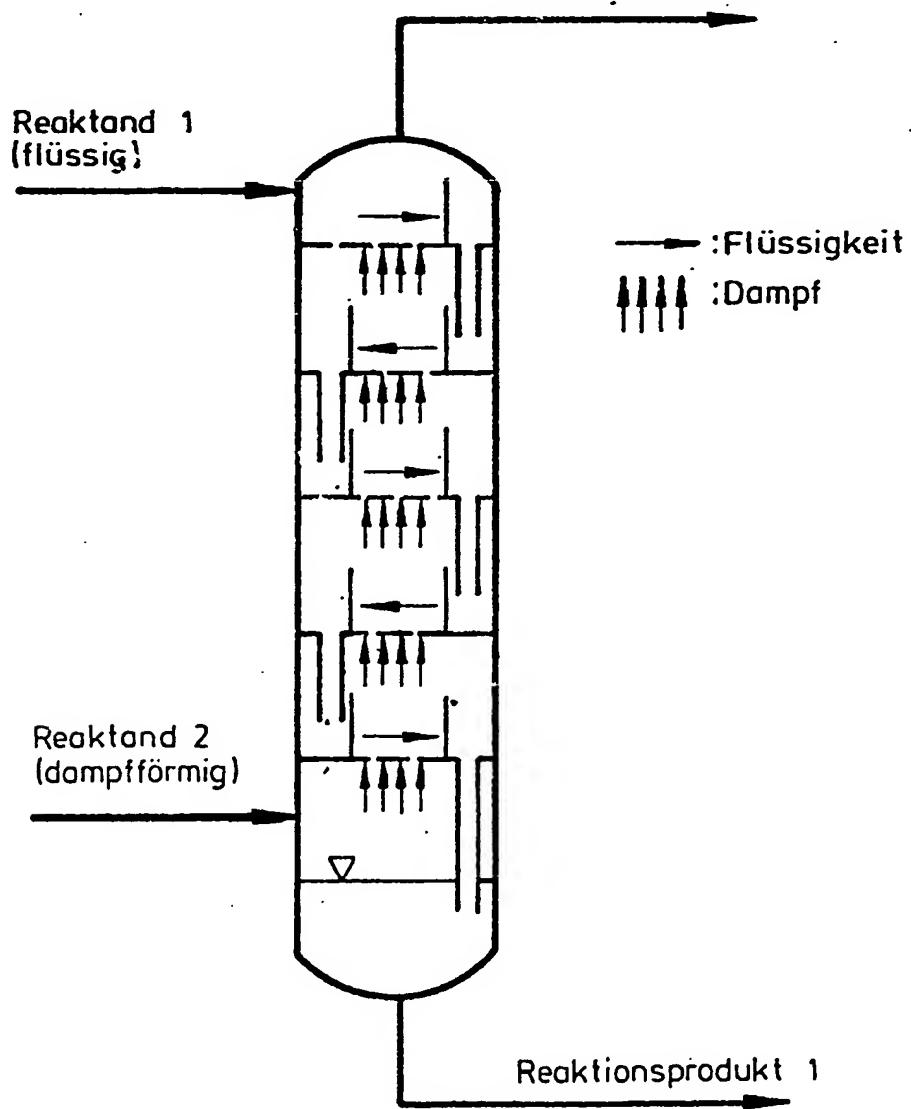


Fig. 4

Reaktand 2 (nicht umgesetzt)  
Reaktionsprodukt 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**